

—研究ノート—
Scientific Note

蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析: (3) 希土類元素

瀬野公美子¹・石塚英男²・本吉洋一¹・白石和行¹

Quantitative chemical analyses of rocks with X-ray
fluorescence analyzer: (3) Rare earth elements

Kimiko Seno¹, Hideo Ishizuka², Yoichi Motoyoshi¹ and Kazuyuki Shiraishi¹

Abstract: Analytical procedures for rare earth elements in rocks, namely La, Ce, Nd, Sm and Yb, are summarized. The analyses were performed by means of an X-ray fluorescence analyzer RIGAKU RIX3000 with a dual target, Rh/W, X-ray tube at the National Institute of Polar Research. Glass beads were prepared for the analyses from powder samples that were diluted two times by Spectroflux No. 100B (80% LiBO_2 + 20% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). The peak-over-back method and the matrix correction method are compared with respect to accuracy, and the results show that the peak-over-back method is preferable to the matrix correction method. A procedure for major and minor element analyses in rocks using the same diluted glass beads is also reported. Furthermore, a new calibration curve method for major element analyses in ultrabasic rocks, using glass beads diluted with five times by flux ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), is presented.

要旨: 国立極地研究所の蛍光 X 線分析装置, 理学電機工業製 (RIX3000: Rh/W デュアルターゲット X 線管) による岩石試料中の希土類元素 (La, Ce, Nd, Sm, Yb) の定量化学分析法をまとめた。測定は粉末試料と融剤 (Spectroflux No. 100B: 80% LiBO_2 + 20% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) の希釈率を 1:2 (重量比) のガラスビードを作成して行った。検量線の補正方法として, peak-over-back 法と, 装置に組み込まれているマトリックス補正法との比較を行い, peak-over-back 法の優位性を確認した。また, 同希釈率のガラスビードで主要及び微量元素の分析法も記述した。更に, 融剤 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) を使用した希釈率 1:5 のガラスビードによる超塩基性岩類の主要元素の分析法についても報告した。

1. はじめに

蛍光 X 線分析装置 (XRF: X-ray Fluorescence Analyzer) を用いた岩石の全岩化学分析方法は, 試料の調整も容易で, 簡便な操作性と再現性の高さから各研究機関・大学等で広く利用されている。

¹国立極地研究所, National Institute of Polar Research, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173-8515.
²高知大学地質学教室, Department of Geology, Kochi University, Akebono-cho 2-chome, Kochi 780-8520.

国立極地研究所地殻活動進化研究部門でも平成5年度に同装置(理学電機工業製 RIX3000; エンドウィンドウ(縦窓式)型 Rh/Cr デュアルターゲット X 線管)を導入し、主要及び微量元素の分析方法が設定された(本吉・白石, 1995; 本吉ら, 1996)。以来、多くの共同利用研究者や学生諸氏に活用されてきた。その後平成11年度に、主として希土類元素の分析と、本吉ら(1996)で課題となっていた酸性岩類の低濃度の元素(Cr, Cu, Ni など)を安定して分析するために、X 線管を Rh/Cr デュアルターゲット管から、重元素測定にも適して、最適測定元素数の多い Rh/W デュアルターゲット管に更新した。また、より強い X 線強度を得るために、ガラスビード試料の希釈率を 1:5 (試料重量 1 に対して融剤重量 5, 以下同様)から希釈率 1:2 に変更した。

本報告では、1:2 の希釈率で作成したガラスビードを用いた希土類元素(La, Ce, Nd, Sm,

表 1 本報告で使用した地球化学的標準試料の推奨分析値 (Imai *et al.*, 1995, 1999)

Table 1. Recommended values of geochemical standard samples used in this report prepared by the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Imai *et al.*, 1995, 1999).

	JG-1	JG-1a	JG-2	JG-3	JR-1	JR-2	JR-3	JA-1	JA-2
(wt%)									
SiO ₂	72.30	72.30	76.83	67.29	-	75.69	72.76	63.97	56.42
TiO ₂	0.26	0.25	0.044	0.48	-	0.07	0.21	0.85	0.66
Al ₂ O ₃	14.24	14.30	12.47	15.48	-	12.72	11.90	15.22	15.41
Fe ₂ O ₃	2.18	2.00	0.97	3.69	-	0.77	4.72	7.07	6.21
MnO	0.063	0.057	0.016	0.071	-	0.112	0.083	0.157	0.108
MgO	0.74	0.69	0.037	1.79	-	0.04	0.050	1.57	7.60
CaO	2.20	2.13	0.70	3.69	-	0.50	0.093	5.70	6.29
Na ₂ O	3.38	3.39	3.54	3.96	-	3.99	4.69	3.84	3.11
K ₂ O	3.98	3.96	4.71	2.64	-	4.45	4.29	0.77	1.81
P ₂ O ₅	0.099	0.083	0.002	0.122	-	0.012	0.017	0.165	0.146
(ppm)									
Ba	466.0	-	81.0	466.0	50.0	39.5	-	311.0	-
Co	4.06	-	3.62	11.70	0.83	0.46	-	12.30	-
Cr	53.20	-	6.37	22.40	2.83	3.10	-	7.83	-
Cu	2.52	-	0.49	6.81	2.68	1.36	-	43.00	-
Nb	12.40	-	14.70	5.88	15.20	18.70	-	1.85	-
Ni	7.47	-	4.35	14.30	1.67	1.99	-	3.49	-
Rb	182.0	-	301.0	67.3	257.0	303.0	-	12.3	-
Sr	184.0	-	17.9	379.0	29.1	8.1	-	263.0	-
V	25.2	-	3.8	70.1	7.0	3.0	-	105.0	-
Y	30.6	-	86.5	17.3	45.1	51.1	-	30.6	-
Zn	41.1	-	13.6	46.5	30.6	27.8	-	90.9	-
Zr	111.0	-	97.6	144.0	99.9	96.3	-	88.3	-
(ppm)									
La	22.4	21.3	-	-	-	16.3	-	-	16.3
Ce	45.8	45.0	-	-	-	38.8	-	-	38.8
Nd	19.3	20.4	-	-	-	20.4	-	-	20.4
Sm	4.62	4.53	-	-	-	5.63	-	-	5.63
Yb	2.47	2.70	-	-	-	5.33	-	-	5.33

Yb) の分析方法について記述し, 併せて同希釈率で行う主要及び微量元素の分析方法も, 本吉・白石 (1995) と本吉ら (1996) を一部改良した方法として報告する. 希土類元素は, 近年, 岩石成因論の研究で注目されており, その簡便な分析法は本研究所内外でも長い間切望されていたものである.

また, MgO の含有量が多く, 本吉・白石 (1995) で設定した検量線では正確に定量分析できなかった超塩基性岩類の主要元素の分析方法について, 新たに検量線の作成を行ったのでその結果についても報告する.

2. 標準試料と調合試料

2.1. 主要元素と微量元素

主要元素 (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) と微量元素 (Ba,

表 1 続き
Table 1. (continued).

	JB-1	JB-1a	JB-2	JB-3	JGb-1	JGb-2	JH-1	JF-1	JF-2	JP-1
(wt%)										
SiO_2	-	52.41	53.25	50.96	43.66	46.47	48.18	66.69	65.30	42.38
TiO_2	-	1.28	1.19	1.44	1.60	0.56	0.67	0.005	0.005	0.006
Al_2O_3	-	14.45	14.64	17.20	17.49	23.48	5.66	18.08	18.52	0.66
Fe_2O_3	-	9.05	14.25	11.82	15.06	6.69	10.27	0.08	0.06	8.37
MnO	-	0.148	0.218	0.177	0.189	0.13	0.19	0.001	0.001	0.121
MgO	-	7.83	4.62	5.19	7.85	6.18	16.73	0.006	0.004	44.60
CaO	-	9.31	9.82	9.79	11.90	14.10	15.02	0.93	0.09	0.55
Na_2O	-	2.73	2.04	2.73	1.20	0.92	0.71	3.37	2.39	0.021
K_2O	-	1.40	0.42	0.78	0.24	0.059	0.53	9.99	12.94	0.003
P_2O_5	-	0.260	0.101	0.294	0.056	0.017	0.099	0.01	0.003	0.002
(ppm)										
Ba	493.0	-	222.0	245.0	64.3	-	-	1750.0	298.0	-
Co	38.20	-	38.00	34.30	60.10	-	-	0.12	0.68	-
Cr	425.00	-	28.10	58.10	57.80	-	-	5.48	2.47	-
Cu	55.10	-	225.00	194.00	85.70	-	-	0.82	0.78	-
Nb	33.30	-	1.58	2.47	3.34	-	-	0.74	0.70	-
Ni	133.00	-	16.60	36.20	25.40	-	-	1.36	1.38	-
Rb	41.3	-	7.37	15.1	6.87	-	-	266.0	218.0	-
Sr	444.0	-	178.0	403.0	327.0	-	-	172.0	200.0	-
V	211.0	-	575.0	372.0	635.0	-	-	5.43	4.86	-
Y	24.3	-	24.9	26.9	10.4	-	-	2.84	2.67	-
Zn	85.2	-	108.0	100.0	109.0	-	-	4.41	1.40	-
Zr	141.0	-	51.2	97.8	32.8	-	-	38.6	6.73	-
(ppm)										
La	38.6	37.6	2.35	8.81	-	-	-	-	-	-
Ce	67.8	65.9	6.76	21.5	-	-	-	-	-	-
Nd	26.8	26.00	6.63	15.6	-	-	-	-	-	-
Sm	5.13	5.07	2.31	4.27	-	-	-	-	-	-
Yb	2.13	2.10	2.62	2.55	-	-	-	-	-	-

Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr) の検量線作成ならびに機器校正用の試料は、前報で
使用した産業技術総合研究所 (旧工業技術院地質調査所) 調製の地球化学的標準試料を用い
た。ただし、含有量の推奨値は更新された値 (Imai *et al.*, 1995, 1999) を採用した。表 1 に本
報で使用した標準試料の推奨分析値を示す。

2.2. 希土類元素

希土類元素 (La, Ce, Nd, Sm, Yb) の検量線ならびに機器校正は、地球化学的標準試料
(JG-1, JG-1a, JR-2, JA-2, JB-1, JB-1a, JB-2, JB-3) と同標準試料に原子吸光用標準溶液 (以下、
標準溶液と表わす) を加えた調合試料 (以下、調合試料という) を用いて行った。調合試料を
用いた理由は、標準試料だけでは希土類元素の含有量が少なく検量線が作成できないので、各
元素の含有量範囲を拡大し、検量線の精度を向上させるためである。表 2 に今回使用した標準
溶液の種類を示した。調合用の標準試料は推奨値の安定している JG-1, JG-1a, JB-1, JB-1a を使
用した。調合試料は、室温 20°C の条件下で、標準試料と融剤をいれた白金ルツボに、化学天
秤上で標準溶液をマイクロピペットで測容秤量して作成した。その際、化学天秤で標準溶液の
重量を正確に秤量し、その後 110°C のオーブンで試料を乾燥させた。表 3 に調合試料の各元素
の含有量を示す。

表 2 化学試薬および原子吸光分析用標準溶液
Table 2. List of chemical reagents and standard solutions for atomic
absorption analysis.

Standard solutions for atomic absorption analysis		
La	La (NO ₃) ₃ in 1mol/ℓ · HNO ₃ 1ml=1000 μg La	Wako Chemicals Co.
Ce	Ce (NO ₃) ₃ in 1mol/ℓ · HNO ₃ 1ml=1000 μg Ce	Wako Chemicals Co.
Nd	Nd (NO ₃) ₃ in 1mol/ℓ · HNO ₃ 1ml=1000 μg Nd	Wako Chemicals Co.
Sm	Sm (NO ₃) ₃ in 1mol/ℓ · HNO ₃ 1ml=1000 μg Sm	Wako Chemicals Co.
Yb	Yb (NO ₃) ₃ in 1mol/ℓ · HNO ₃ 1ml=1000 μg Yb	Wako Chemicals Co.
Chemical reagents		
SiO ₂	SiO ₂ (99.999%)	Kishida Chemicals Co.
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (99.99%)	Furuuti Chemicals Co.
LiI	Lithium Iodide Anhydrous	Wako Chemicals Co.
Flux		
Spectroflux No.100B	LiBO ₂ 80% · Li ₂ B ₄ O ₇ 20%	Johnson Matthey Co.
Flux	Li ₂ B ₄ O ₇	Merck Co.

表 3 希土類元素混合試料
Table 3. List of synthetic standard samples
for rare earth elements.

		La	Ce	Nd	Sm	Yb
Added volume		Combined value (ppm)				
JG-1	25 μ l	37.1	60.7	34.0	19.34	16.91
	100 μ l	78.6	103.5	76.6	62.16	60.29
	200 μ l	136.2	159.9	132.9	118.22	115.68
	300 μ l	181.5	217.5	189.5	175.03	172.05
	500 μ l	305.4	327.3	286.3	289.78	274.43
JG-1a	100 μ l	78.3	102.9	74.8	61.46	59.85
	200 μ l	126.6	151.2	132.1	116.14	116.64
	300 μ l	190.4	215.1	191.0	175.16	173.00
	500 μ l	301.7	324.4	304.3	287.52	284.14
JB-1	25 μ l	52.8	82.6	41.2	19.79	16.41
	300 μ l	200.8	239.6	197.7	176.18	172.57
	500 μ l	323.8	349.1	308.5	285.36	280.97
JB-1a	100 μ l	94.6	118.7	82.5	61.67	59.08
	200 μ l	151.8	175.8	136.5	118.12	109.76
	300 μ l	207.0	238.5	191.9	174.81	171.51
	500 μ l	318.4	349.7	302.8	287.45	282.04

2.3. 超塩基性岩類

超塩基性岩類の主要元素分析 (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) の検量線作成ならびに機器校正は、地球化学的標準試料 (JG-1a, JR-3, JA-1, JB-1a, JB-3, JGb-1, JGb-2, JH-1, JP-1) で作成した混合試料を用いた。前述の希土類元素に比べ、主要元素は含有量も多く各元素の X 線強度が得やすいことから標準溶液は用いず、JP-1 (ダナイト) をそれ以外の標準試料に加えることにより混合試料を調製した。表 4 に混合試料の各元素含有量を示す。

表 4 超塩基性岩類の主要元素混合試料
Table 4. List of synthetic standard samples for major elements of ultrabasic rocks.

(wt%)	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
JP-1 · JG-1a	57.53	0.13	7.45	5.22	0.09	22.83	1.35	1.72	2.01	0.04
JP-1 · JGb-1	42.91	0.81	9.09	11.73	0.15	26.38	6.24	0.62	0.21	0.03
JP-1 · JGb-2	44.58	0.29	11.93	7.60	0.12	25.60	7.36	0.47	0.03	0.01
JP-1 · JR-3	57.70	0.11	6.39	6.58	0.10	22.51	0.33	2.36	2.18	0.01
JP-1 · JA-1	53.38	0.44	7.81	7.67	0.14	23.29	3.13	1.94	0.39	0.08
JP-1 · JB-1a	47.48	0.65	7.59	8.75	0.14	26.37	4.91	1.39	0.71	0.13
JP-1 · JB-3	46.70	0.72	8.71	10.10	0.14	25.07	5.18	1.41	0.39	0.15
JP-1 · JH-1	45.43	0.34	3.08	9.33	0.15	31.00	7.75	0.37	0.26	0.06

3. ガラスビード作成

3.1. 希釈率 1:2 のガラスビード

希釈率を 1:2 とするため、試料 1.8000 g と融剤 3.6000 g で合計 5.4000 g を基準とした。それ以下の重量では形状が三日月型になりやすく、また RIX3000 での測定方法に適したガラスビードの厚みが得られない。また、6 g 以上ではビードサンプラーで揺動中に白金ルツボから試料がこぼれる恐れがある。

融剤は低融点で試料が溶解しやすい、Johnson-Matthey 社の Spectroflux No. 100B を使用した (山田ら, 1995)。標準試料と融剤は予め 110°C で最低 2 時間乾燥後、デシケーターの中で自然冷却した。試料と融剤は、薬包紙の上では完全に混合しにくいので、めのう乳鉢の中で混合した後、白金ルツボに移し入れた。今回の測定方法では、試料の事前の強熱減量は省略し、短時間で試料を作成した。しかし、強熱減量の測定を行うと合計がほぼ 100% となり精度のチェックが容易であり、また、試料を事前に強熱することで、炭質物や硫化物など白金ルツボを傷める物質の影響を弱めることができるため強熱減量することが望ましい (土谷, 2002 私信)。

ガラスビードの作成は、白金ルツボをビードサンプラーに装填し、本吉・白石 (1995) と本吉ら (1996) に準じて溶融時間を設定して行った。希釈率 1:2 の混合試料ではガラスビードが三日月型の形状になりやすい。この理由として、従来の 1:5 に比べ岩石試料の割合が多く粘性が高いことと、白金ルツボ底面の凹凸形状の影響が考えられる。そこで、三日月型化の防止には、冷却直前に白金ルツボばさみを使って白金ルツボを傾斜させて、円形になるように保持した。また、三日月型で冷却したガラスビードは、1100°C で 120 秒間再溶融して整形した。1 回で完全に溶融できなかった試料は、ガラスビードを裏返して再溶融した。白金ルツボからガラスビードが剥がれない場合は、再溶融して剥離剤としてヨウ化リチウム (LiI) を 0.005 g 投入した。しかし、この方法は LiI の $I-K\alpha$ ($n=2$) 線が $Sr-K\alpha$ 線に干渉する可能性があるのなるべく使用しない方がよい。

この様にして作成した希釈率 1:2 のガラスビードを、主要元素、微量元素およびの希土類元素の分析用として使用した。

3.2. 希釈率 1:5 のガラスビード (超塩基性岩)

超塩基性岩の分析用ガラスビードは従来通り 1:5 の希釈率である。乾燥、冷却した試料と融剤の調合は、JP-1 以外の標準試料 0.4000 g と JP-1 0.4000 g を混合して計 0.8000 g とし、それを融剤 4.0000 g で希釈する。融剤は Merk 社製、四ホウ酸リチウム ($Li_2B_4O_7$) を使用した。ビードサンプラーの設定は本吉・白石 (1995)、本吉ら (1996) に従った。溶融時の注意点は前項と同様である。

4. 分析条件

4.1. 測定条件

各元素の測定条件を表 5 に示した。印加電圧・電流はすべてそれぞれ 50 kV, 50 mA である。

デュアル X 線管を用いた場合、隣接するターゲットから妨害 X 線 (不純線) が発生する。Rh/W 管では、Rh ターゲットを選択して測定する際に W の L 系列スペクトルが検出されるため、Fe フィルターを使用することにより不純線を除去した (山田ら, 1998)。

希土類元素 (La, Ce, Nd, Sm, Yb) の測定条件は白木ら (1996), 角縁ら (1997), 山田ら

表 5 各元素の分析条件
Table 5. Measuring conditions for each element.

Target	Filter	Slit	Crystal	Detector	P.H.A.	2 θ		
						Peak (s)	BG1 (s)	BG2 (s)
Si-K α	Rh	—	Coarse	PET	PC	100-300	109.050 (10)	106.490 (5)
Ti-K α	W	—	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	86.100 (10)	84.585 (5)
Al-K α	Rh	—	Coarse	PET	PC	100-300	144.750 (10)	140.950 (5)
Fe-K α	Rh	—	Coarse	LiF (200)	SC	100-350	57.500 (10)	56.020 (5)
Mn-K α	Rh	Ti	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	62.960 (10)	61.925 (5)
Mg-K α	Rh	—	Coarse	TAP	PC	100-300	45.250 (10)	43.000 (5)
Ca-K α	W	—	Coarse	LiF (200)	PC	100-300	113.150 (10)	110.870 (5)
Na-K α	Rh	—	Coarse	TAP	PC	100-300	55.150 (10)	53.350 (5)
K-K α	W	—	Coarse	LiF (200)	PC	100-300	136.700 (10)	133.520 (5)
P-K α	Rh	—	Coarse	Ge	PC	150-300	141.100 (10)	139.065 (5)
Ba-La	W	—	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	87.100 (100)	84.380 (50)
Co-K α	W	—	Fine	LiF (200)	SC	100-300	52.760 (100)	50.800 (50)
Cr-K α	W	—	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	69.340 (100)	68.200 (50)
Cu-K α	Rh	Fe	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	45.020 (100)	44.740 (50)
Nb-K α	Rh	—	Fine	LiF (200)	SC	100-300	21.340 (100)	20.960 (50)
Ni-K α	Rh	Fe	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	48.660 (100)	47.960 (50)
Rb-K α	Rh	—	Fine	LiF (200)	SC	100-300	26.600 (100)	26.300 (50)
Sr-K α	Rh	—	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	25.140 (100)	24.780 (50)
V-K α	W	—	Fine	LiF (200)	SC	100-300	76.920 (100)	76.360 (50)
Y-K α	Rh	—	Fine	LiF (200)	SC	100-300	23.780 (100)	23.100 (50)
Zn-K α	Rh	Fe	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	41.800 (100)	41.400 (50)
Zr-K α	Rh	—	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	22.500 (100)	22.200 (50)
Ti-K α	W	—	Coarse	LiF (200)	SC	100-400	86.100 (100)	84.920 (50)
Ti-K β 1	W	—	Fine	LiF (200)	SC	100-300	77.240 (100)	78.000 (50)
Fe-K β 1	W	—	Fine	LiF (200)	SC	100-350	51.720 (100)	49.800 (50)
La-La	W	—	Fine	LiF (200)	SC	100-300	82.880 (400)	82.025 (200)
Ce-K β 1	W	—	Fine	LiF (200)	SC	100-300	71.500 (400)	71.235 (200)
Nd-La	W	—	Fine	LiF (200)	SC	100-300	72.020 (400)	71.740 (200)
Sm-La	W	—	Coarse	LiF (200)	SC	100-300	66.200 (600)	65.900 (600)
Yb-La	Rh	Fe	Fine	LiF (200)	SC	100-300	49.010 (900)	49.520 (900)

P.H.A. : pulse height analyzer, (s) : fixed time (second)

(1998) を参考にした。分光結晶はすべて LiF (200) に設定し、ピーク角度とバックグラウンド角度は、調合試料 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{標準溶液}$)、標準試料および混合試料 (標準試料 + 標準溶液) をそれぞれ測定して決めた。スリットは fine コリメーターを使用した。Sm はピーク強度が著しく下がるために coarse コリメーターとした。

Ce の設定では、Ce-L α 線のピーク位置が 78.98° で W-L β ($n=1$) 線の 79.06° とほとんど重なり、両線で重なり補正を行うには Ce の X 線強度があまりに低く困難である。従って、L α 線に比べて強度は低くなるが、他の元素からの影響のない Ce-L β ($n=1$) 線を選択した。

Sm は調合試料と岩石試料で、他の元素に比べてピーク位置にずれがみられた。例えば、調合試料 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sm} + \text{Spectroflux No. 100B}$) ではピーク位置が 66.20° で、標準試料のピーク位置は 66.13° である。原因としては、元素の化合状態の違いからのケミカルシフト (加藤, 1998) や干渉線等の影響が考えられるため、管球由来の W-L γ ($n=2$) = 66.11° の影響を考慮して Sm を含まない調合試料を用いて W 線管と、Rh 線管で定性分析を行って検討したが、原因の解明には到らなかった。そこで、調合試料、標準試料、混合試料で引いた検量線と、標準試料と混合試料だけで引いた検量線を比較した結果、RIX3000 に組み込まれているピーク位置 66.20° を採用した。

Yb の設定では、Yb-L α 線のピーク位置 49.04° と W-LL 線のピーク位置 49.24° とが近いことから Rh 管とし、Fe フィルターを用いて W 線を防いだ。

測定時間は、本吉・白石 (1995) では各主要元素についてピーク角度 40 秒、バックグラウンド角度 20 秒に設定していた。今回、希釈率を 1:2 にしたことで各元素の X 線強度が増加したため、再現性と検出下限を得るための時間を最短でピーク角度 10 秒、バックグラウンド角度 5 秒と大幅に短縮でき、1 試料約 5 分になった。微量元素の測定時間は従来どおり約 50 分かかる。1 試料の主要元素、微量元素、及び希土類元素の分析時間は合計約 150 分となる。

4.2. 補正方法

4.2.1. 主要元素および超塩基性岩類の主要元素

主要元素分析における共存元素による吸収励起効果の補正は理論的な計算により補正係数を算出する方法で行った。表 6 に示すように、RIX3000 に組み込まれている理論マトリックス補正計算法を用いて、分析元素を除くすべての主要元素と融剤でマトリックス係数を算出した。各元素の測定点およびマトリックス補正後の検量線を図 1 に示す。

超塩基性岩類の主要元素は、補正を施さずに検量線法で作成した。これは、試料を超塩基性岩類に特定していることから各元素の組成幅が小さく、特に主要元素中で含有量の多い SiO_2 でも検量線法で十分な正確度が得られているためである。各元素の検量線を図 2 に示す。

4.2.2. 微量元素

微量元素の補正には、peak-over-back 法を採用した。これは、測定元素のピーク角度とバック

表 6 希釈率 1:2 のガラスビード使用による主要元素のマトリックス補正係数
Table 6. Theoretical matrix correction constants for 1:2 diluted glass beads.

Matrix	Analytical elements									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
SiO ₂	-	-0.00105	-0.00244	-0.00206	-0.00212	-0.00237	0.00007	-0.00086	-0.00052	-0.00436
TiO ₂	-0.00168	-	0.00077	0.01097	0.0105	0.00087	-0.00252	0.00093	-0.00251	-0.00192
Al ₂ O ₃	0.00059	-0.00052	-	-0.00059	-0.00057	-0.00017	-0.00046	-0.00016	-0.00043	-0.00026
Fe ₂ O ₃	-0.00058	-0.00256	0.00213	-	0.00095	0.00215	-0.00232	0.00211	-0.00213	-0.00081
MnO	-0.00079	-0.00261	0.00186	0.00323	-	0.00189	-0.0025	0.00186	-0.00233	-0.00104
MgO	-0.00032	-0.0008	0.00269	-0.00092	-0.00089	-	-0.00073	-0.00036	-0.00068	-0.00049
CaO	-0.00195	0.00973	0.00046	0.01139	0.01076	0.00057	-	0.00063	-0.00227	-0.00218
Na ₂ O	-0.00057	-0.00123	0.00225	-0.0014	-0.00135	0.00231	-0.00112	-	-0.00106	-0.00077
K ₂ O	-0.00218	0.00933	0.0002	0.01099	0.01056	0.0003	0.00831	0.00036	-	-0.0024
P ₂ O ₅	-0.00213	0.00033	0.00011	0.00043	0.0004	0.00011	0.00028	0.00012	0.00024	-
Flux*	0.1246	0.10881	0.16255	0.1058	0.10639	0.16485	0.11128	0.16659	0.11273	0.12004

*Flux : Spectroflux No.100B (LiBO₂ 80% · Li₂B₄O₇ 20%)

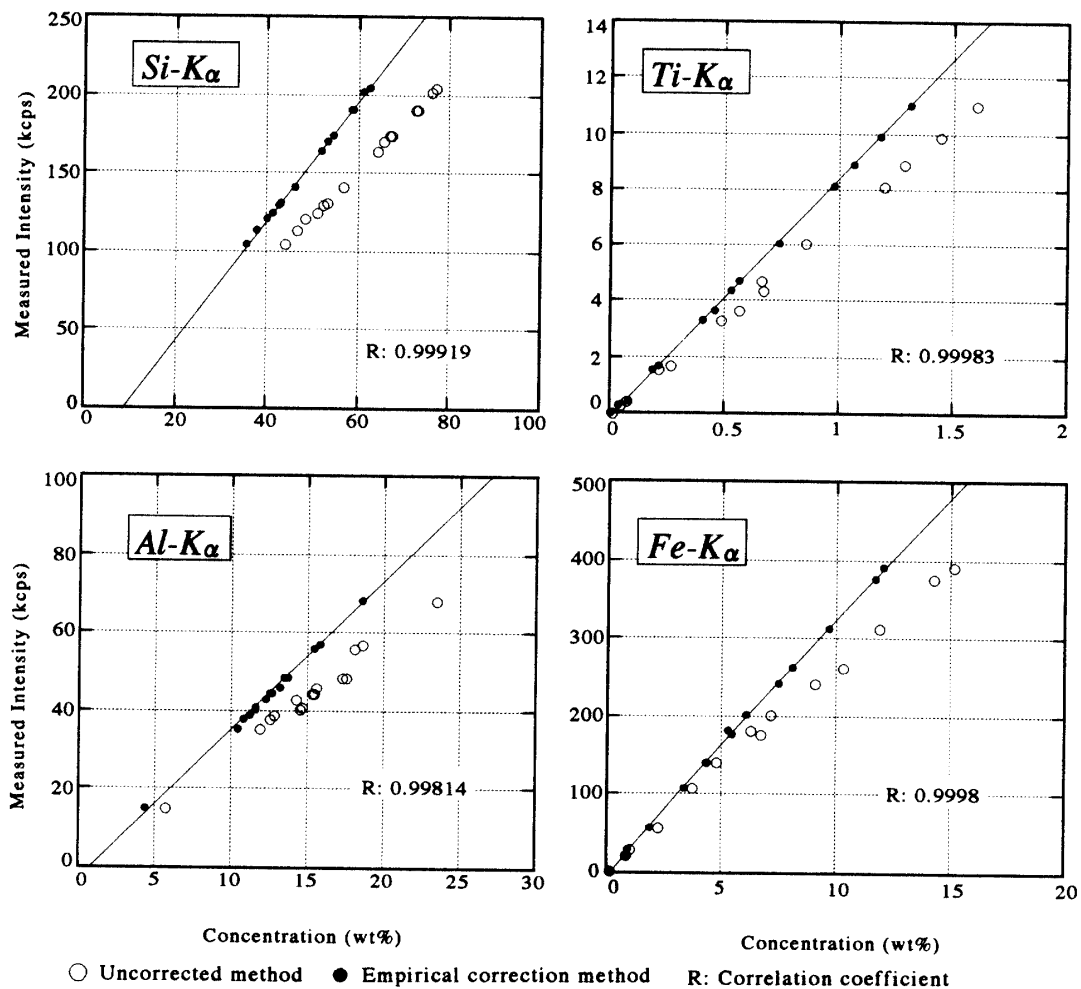
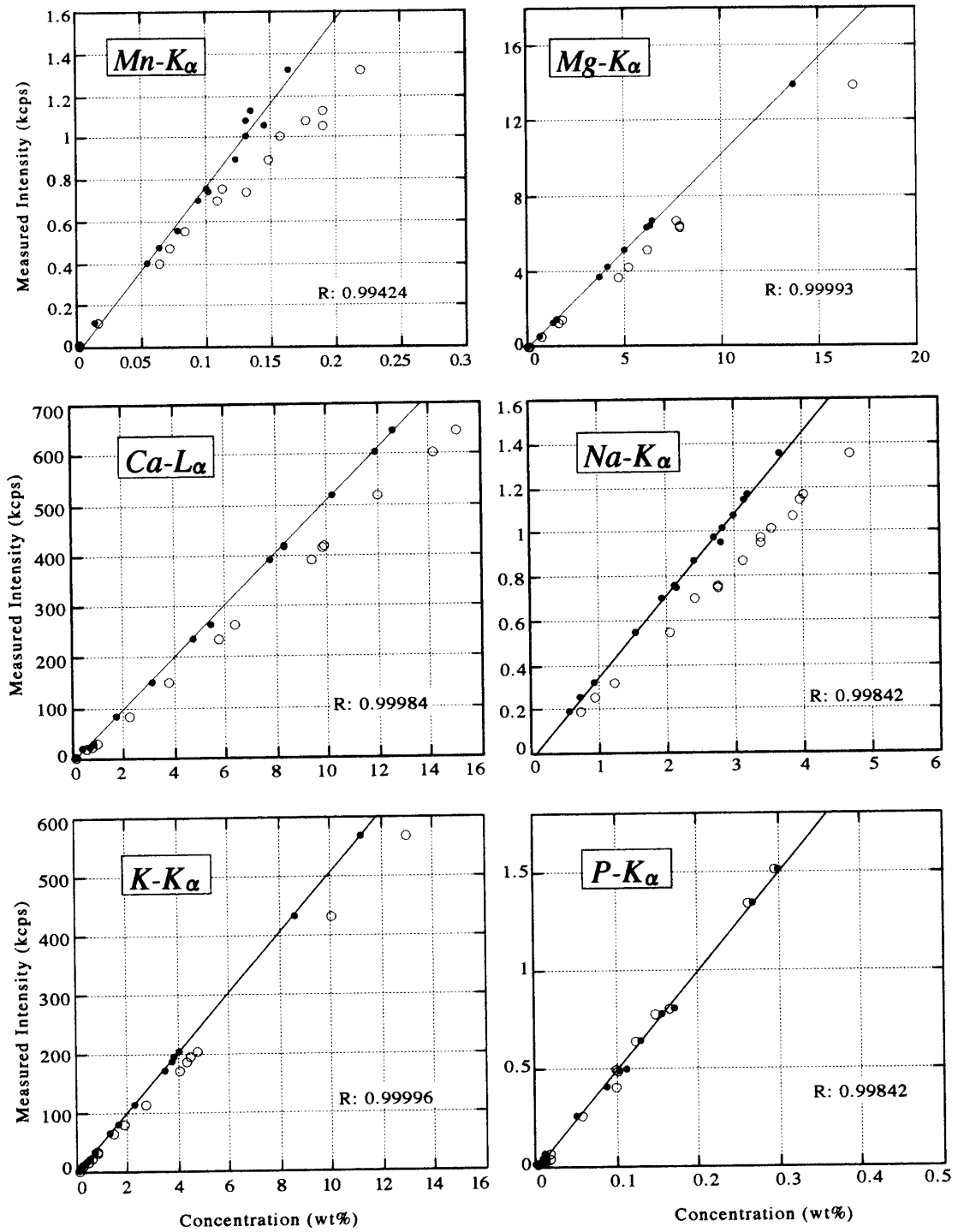


図 1 主要元素の検量線

Fig. 1. Calibration curves for major elements.



○ Uncorrected method ● Empirical correction method R: Correlation coefficient

図 1 続き
Fig. 1. (continued).

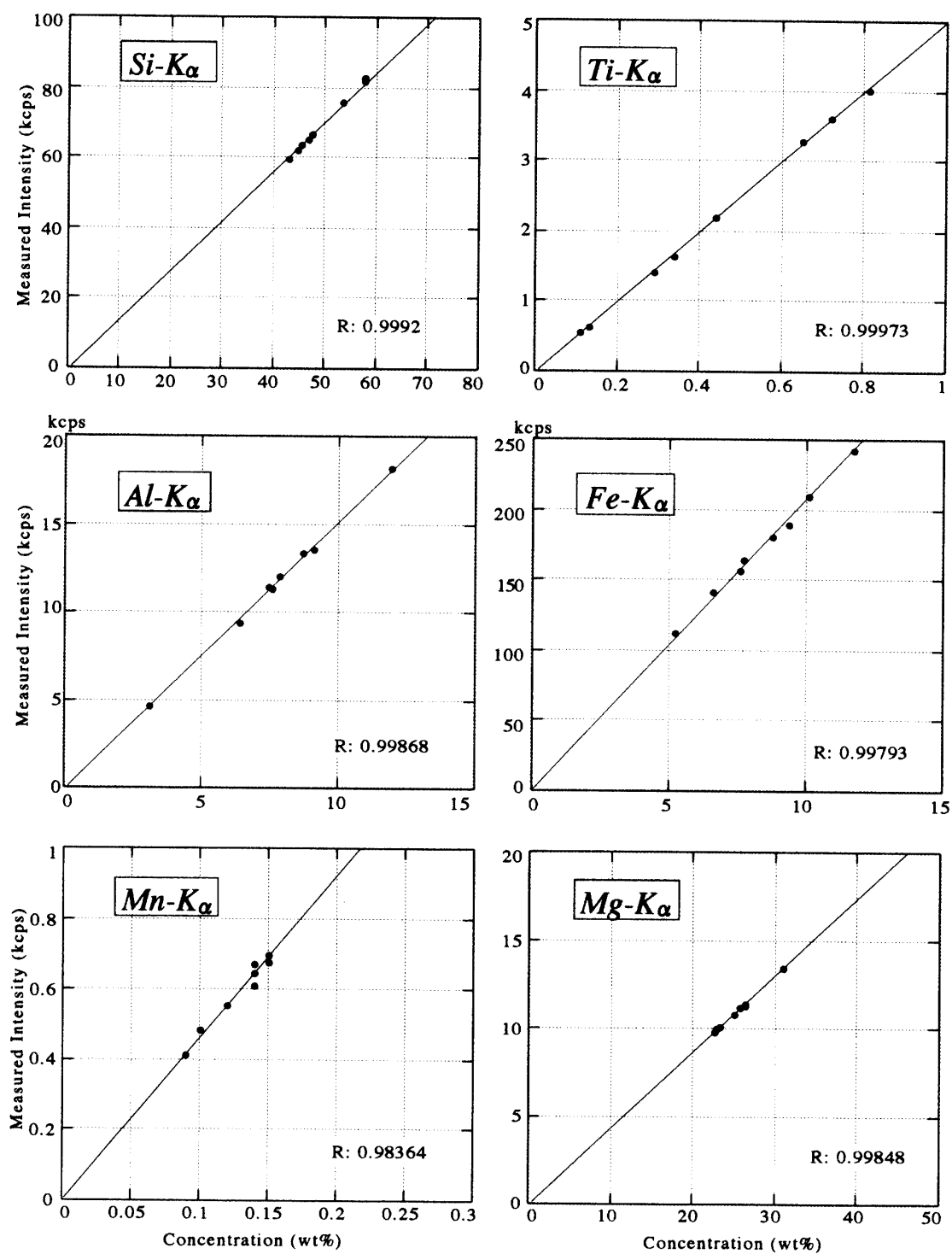


図2 超塩基性岩類の検量線

Fig. 2. Calibration curves for major elements of ultrabasic rocks.

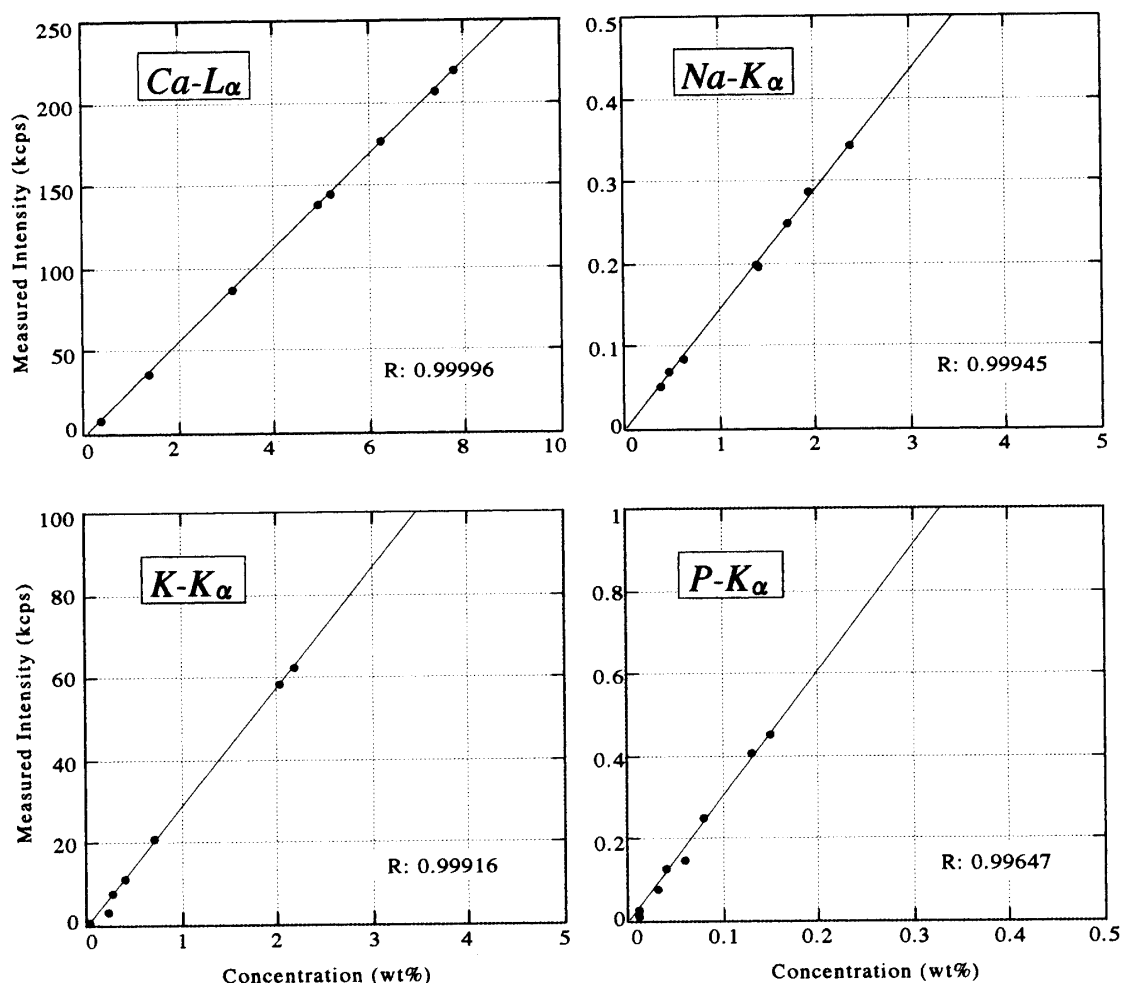


図2 続き
Fig. 2. (continued).

クグラウンド角度 (2θ) が近く、両波長の質量吸収係数に大きな差がないことから、ピークのネット X 線強度をバックグラウンドの X 線強度で割ることでマトリックス効果を相殺する (本吉ら, 1996) 補正法である。検量線図 3 に作成した。

重なり補正の計算方法は本吉ら (1996) と同じ計算式を用いた。重なり補正係数については図 3 中に記した。Co, Zr, Y の元素については、ばらつきが大きいので正確度の点からも今後の課題とする。

4.2.3. 希土類元素

希土類元素の分析は、岩石中に含有量の多い主要元素による各希土類元素への吸収励起効果が大きくなるので補正が必要となる。そこで RIX3000 に組み込まれている理論マトリックス補正法 (図 4) と peak-over-back 補正法 (図 5) の両方を行い比較検討した。その結果、今回は peak-over-back 法を採用した。その理由は、1) マトリックス補正法では実際の測定で主要元素の測定時間を加えるので合計の測定時間が長くなること、2) 測定結果が表 7 に示すように

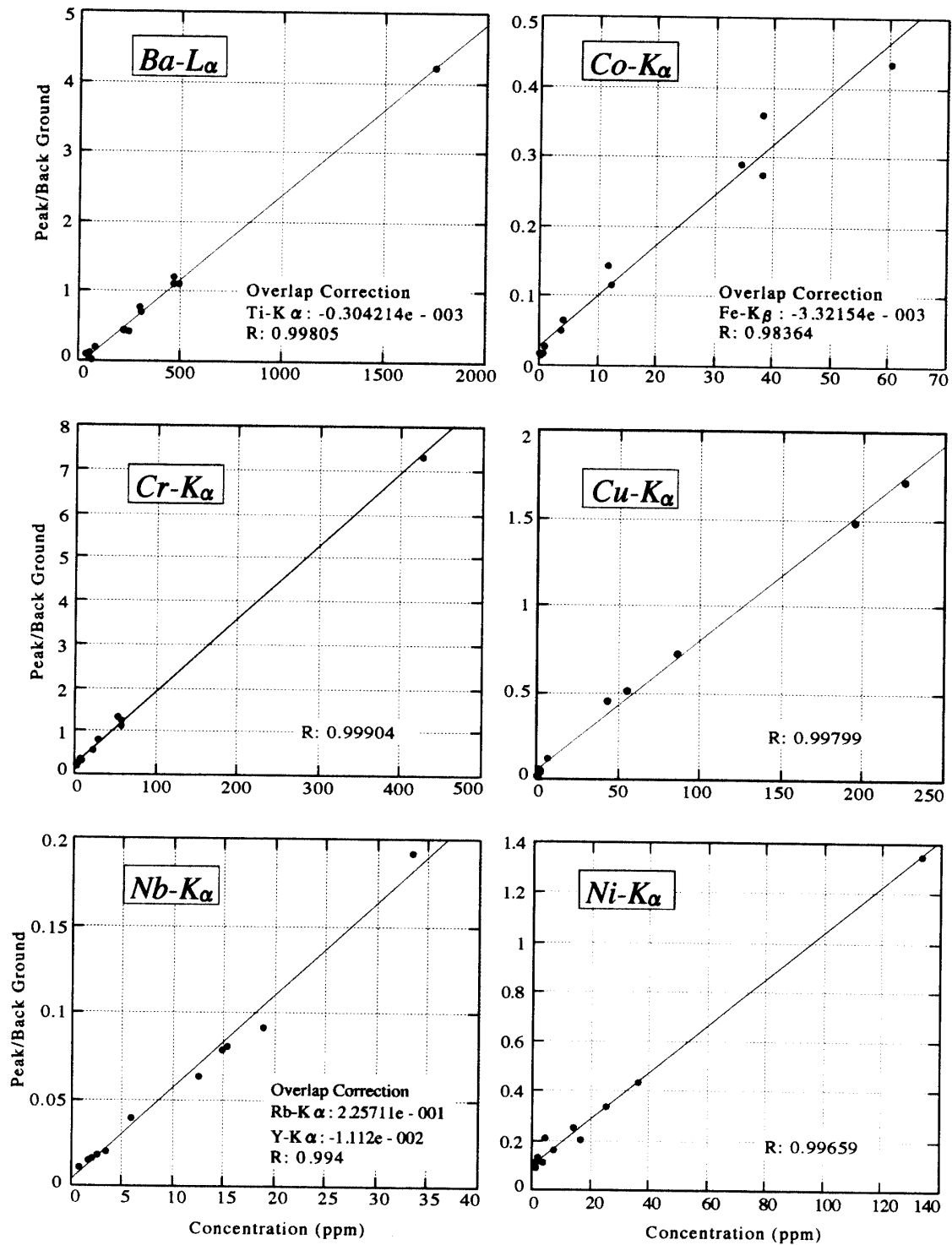


図 3 微量元素の検量線

Fig. 3. Calibration curves for minor elements.

peak-over-back 法が良好であるためである。更に、各希土類元素の測定時間を長く took たため、レシオ値 (ネット強度/バックグラウンド強度) が向上したことも理由の一つである。

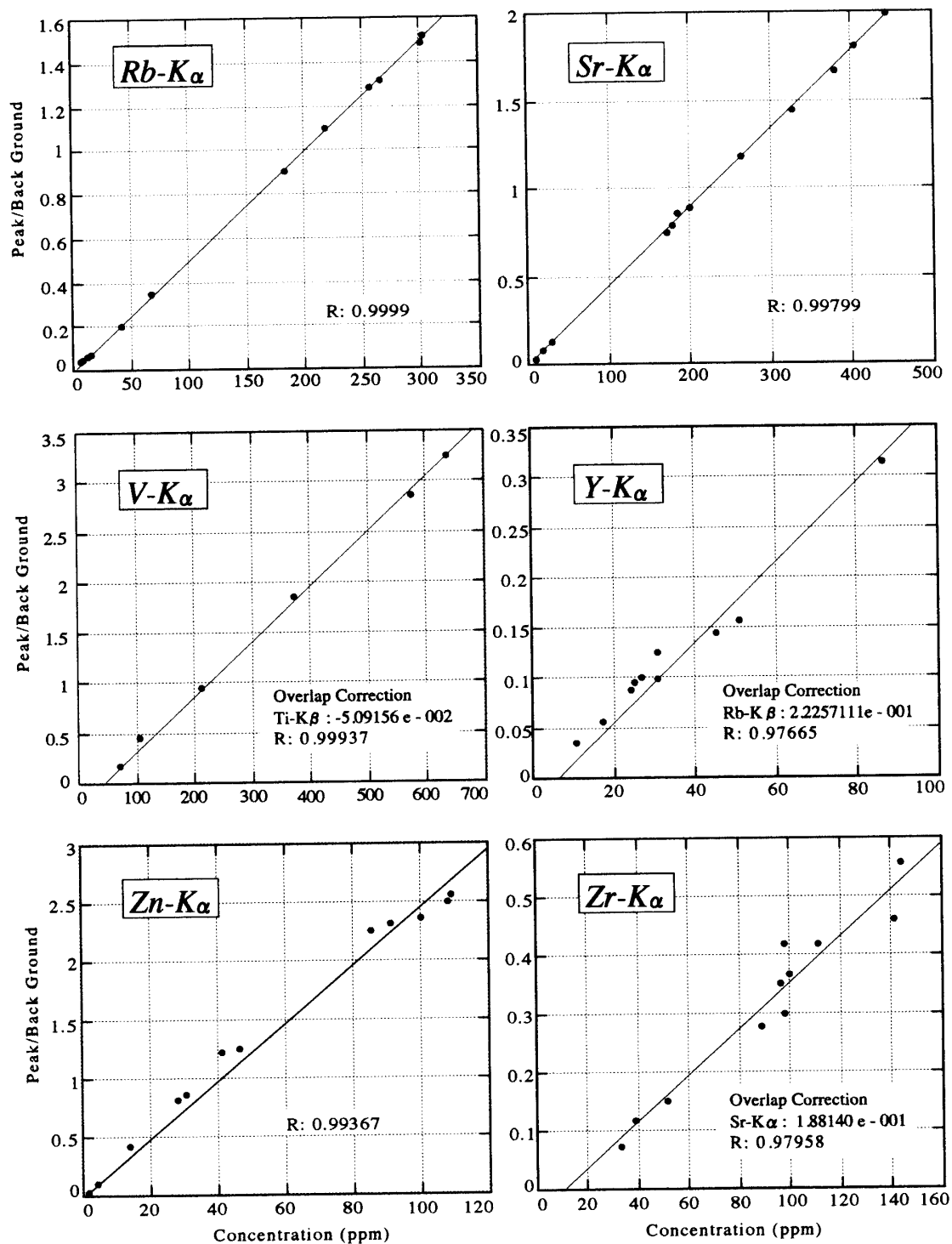


図3 続き

Fig. 3. (continued).

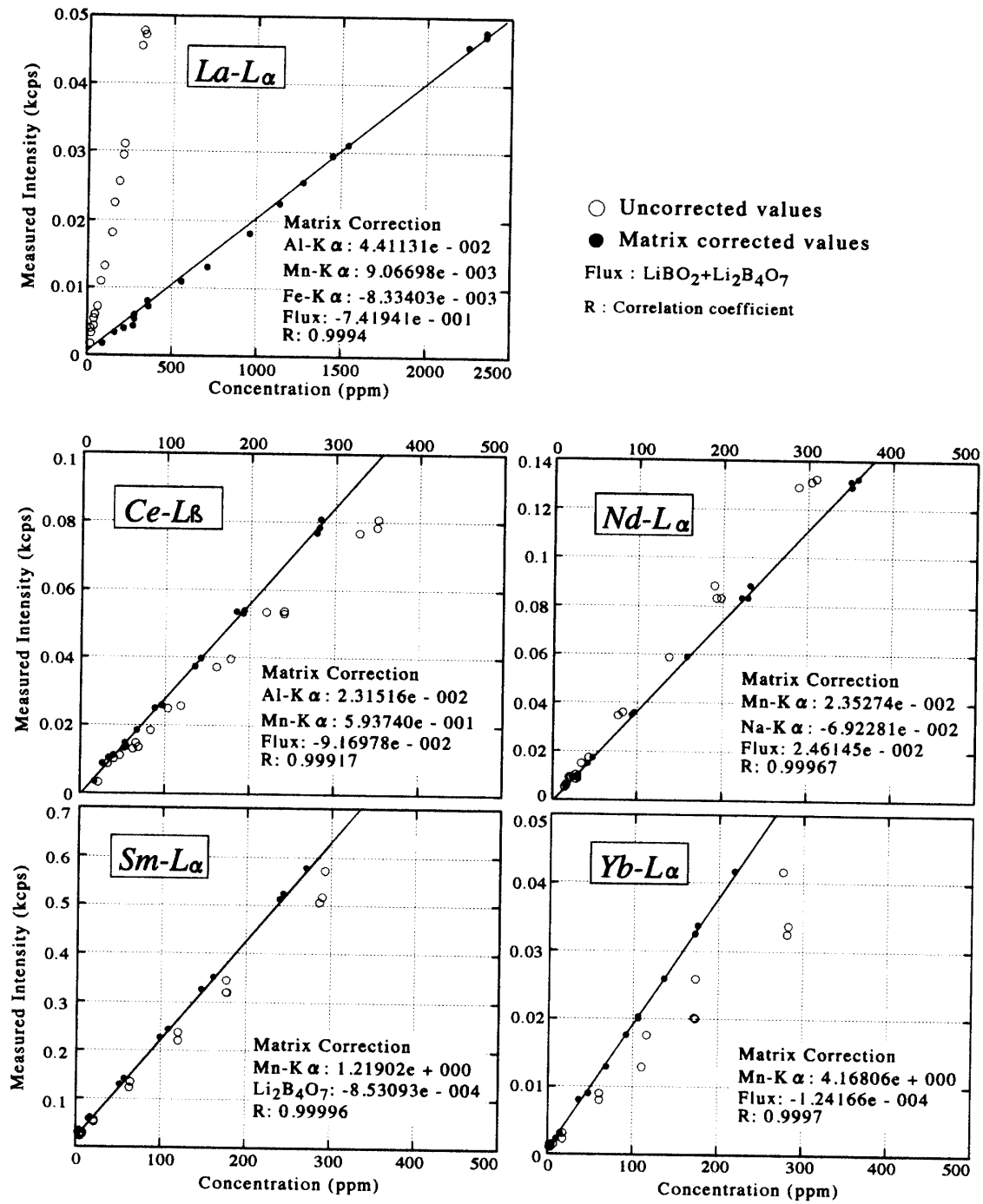


図4 希土類元素の理論マトリックス補正法を用いた検量線

Fig. 4. Calibration curves of rare earth elements by the theoretical matrix correction method.

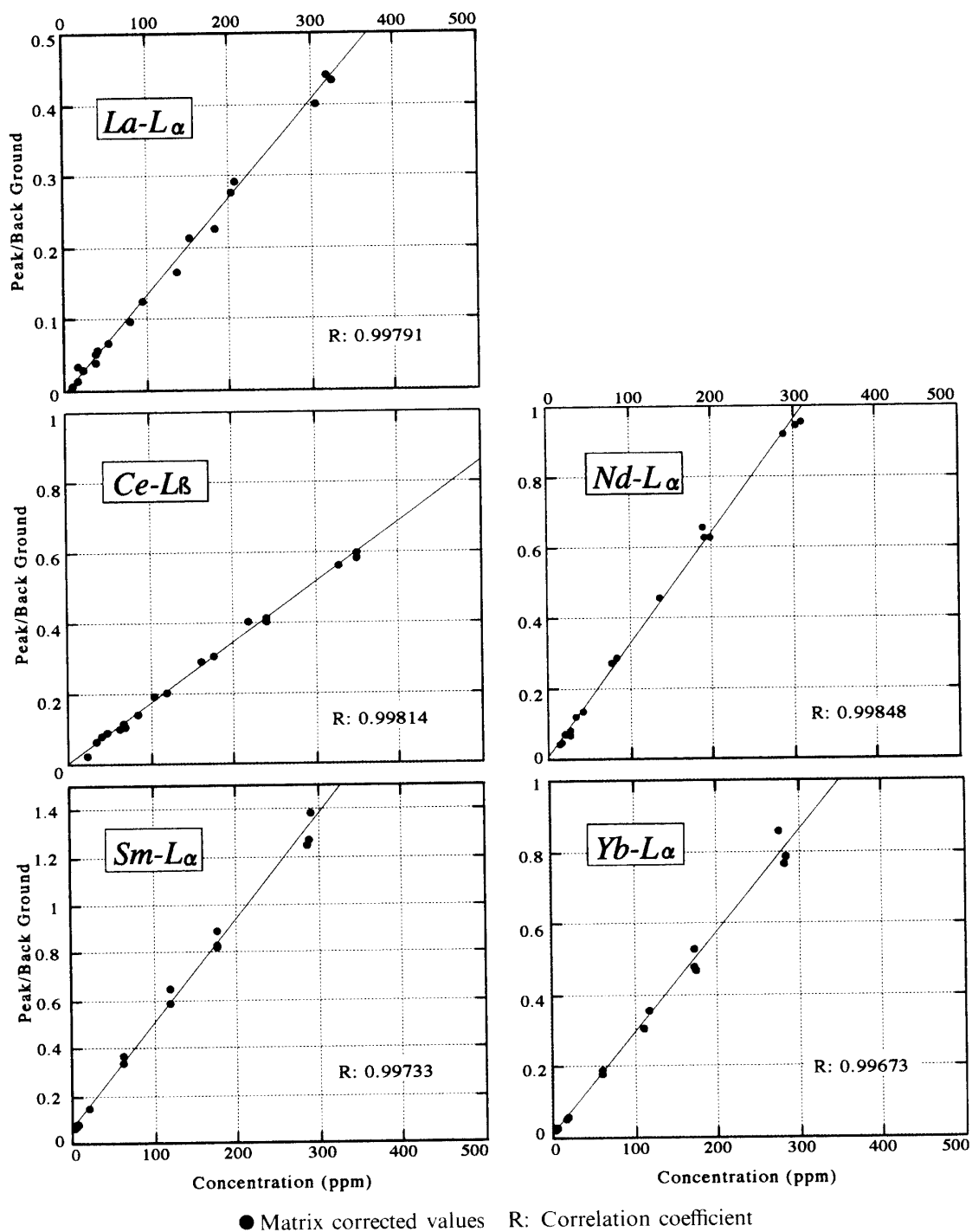


図5 希土類元素の peak-over-back 法を用いた検量線

Fig. 5. Calibration curves of rare earth elements by the peak-over-back correction method.

表 7 地球化学的標準試料 JA-3 と分析値既知の南極の試料に対する分析比較
 Table 7. Comparison of analyses for geochemical standard sample JA-3 and other Antarctic samples analyzed by ACTLAB Co.

Sp. No.		85012604C		97012101		
Method (ppm)	Peak/BG	Matrix	ACTLABS	Peak/BG	Matrix	ACTLABS
La	52.4	93.0	50.0	33.9	45.5	40.0
Ce	121.3	125.0	113.0	68.4	68.0	65.0
Nd	73.9	69.5	66.0	25.1	23.5	23.5
Sm	12.4	14.5	11.5	3.1	5.0	4.3
Yb	2.7	-	2.4	-	-	1.2

97012701			97021201B			
(ppm)	Peak/BG	Matrix	ACTLABS	Peak/BG	Matrix	ACTLABS
La	72.6	40.0	63.4	136.4	154.5	143.0
Ce	138.1	141.5	142.0	239.3	227.0	255.0
Nd	70.7	74.0	69.8	73.9	71.5	92.4
Sm	15.3	18.5	14.8	17.2	16.0	19.0
Yb	5.8	5.0	4.2	11.0	8.5	18.4

JA-3					Peak/BG:Peak-over-back method Matrix: Matrix correction method ACTLABS: ICP-MS analyses by ACTLABS Co. R.V.: Recommended value by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
(ppm)	Peak/BG	Matrix	ACTLABS	R.V.	
La	14.3	14.5	10.8	9.33	
Ce	16.2	20.0	22.8	22.8	
Nd	10.7	13.0	13.7	12.3	
Sm	-	2.5	2.0	3.05	
Yb	-	-	0.0	2.16	

5. 分析結果と考察

希土類元素の検量線のテスト試料には、標準試料の JA-3 (安山岩) と南極の岩石 4 試料 85012604C (変成輝緑岩), 97012101 (斜方輝石珪長質片麻岩), 97012701 (含ザクロ石塩基性片麻岩), 97021201B (ザクロ石珪長質片麻岩) を用いた。JA-3 については産業技術総合研究所の推奨値に加え ACTLAB 社の ICP-MS で分析した値も示した。他 4 試料は ACTLAB 社の ICP-MS で分析した値とで比較した。分析結果は、図 6 に対数表示で示した。蛍光 X 線分析測定では検出下限が 1 ppm であり、Yb は計算値が 1 ppm 以下となるものについては表示していない。今回、Yb 以外の希土類元素については概ね良好な結果が得られた。今回の結果から、X 線管を Rh/Cr 管から Rh/W 管に、希釈率を 1:5 から低希釈率の 1:2 に変更したことにより、

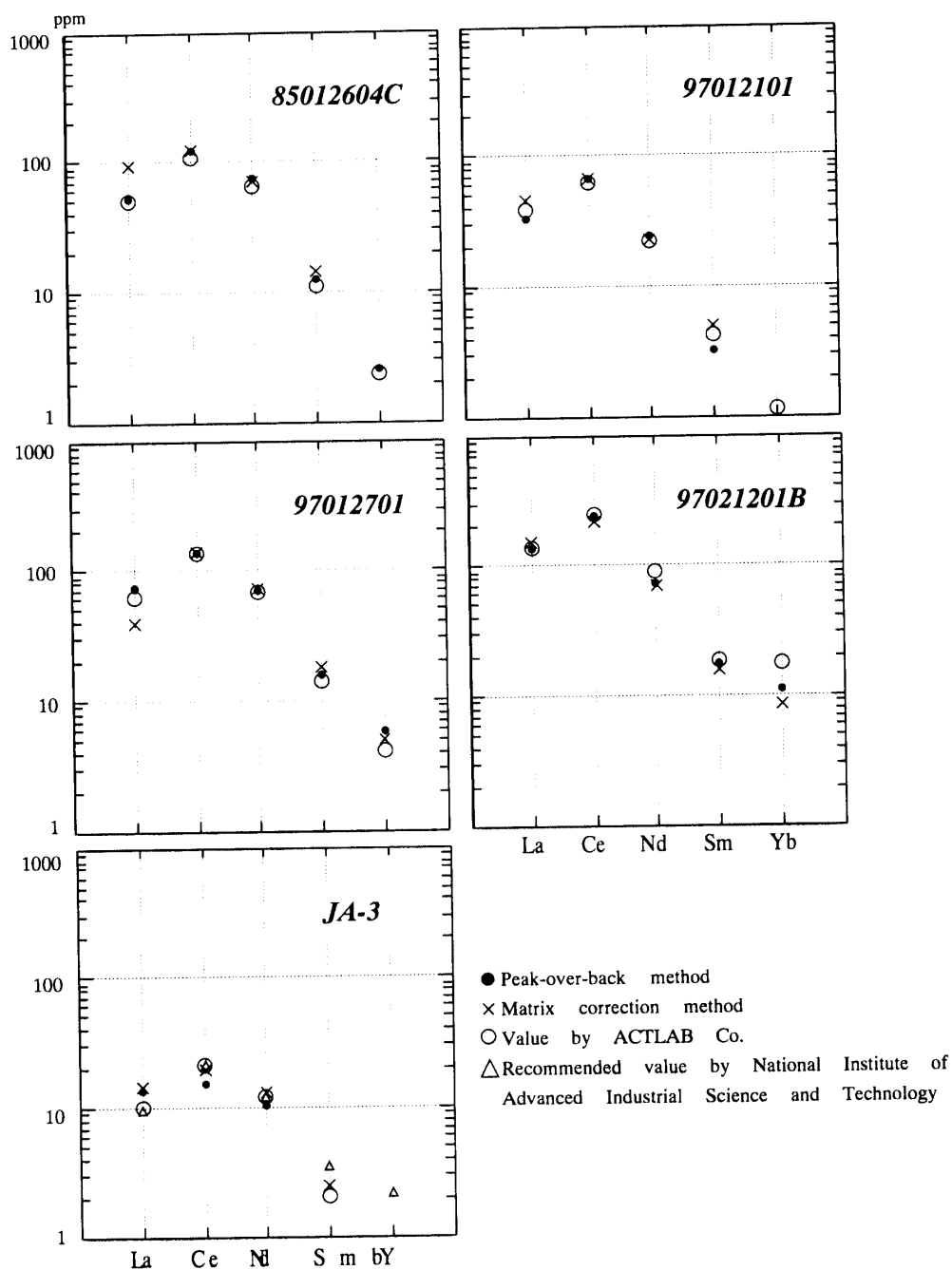


図6 各種補正法による地球化学的標準試料と分析値既知試料の希土類元素の分析値の比較
 Fig. 6. Comparison of analyses of rare earth elements of geochemical standard samples and samples analyzed by ACTLAB Co., by using various correction methods.

同一ガラスビードの使用で主要、微量及び希土類元素の安定した測定が可能となった。更に、超塩基性岩類の主要元素についても、より精度の高い測定が可能になった。

謝 辞

岩手大学教育学部の土谷信高博士には原稿を査読していただき建設的な助言をいただいた。新潟大学大学院自然科学研究科の鈴木里子博士には、テスト用の 3 試料 (97012101, 97012701, 97021201B) とデータを提供していただいた。国立科学博物館の外田智千博士には、試料の調製にあたり助言をいただいた。国立極地研究所地殻活動進化研究部門の馬場壮太郎博士、臼杵直博士、北村圭吾氏からは、装置の保守に関しさまざまな助力をいただいた。以上の諸氏に厚くお礼申し上げる。なお、本研究は石塚が国立極地研究所に内地研究員として滞在中に行われた。本研究は平成 13 年度国立極地研究所リーダーシップ経費の援助を得て実施された。また、平成 13 年度日本学術振興会科学研究費補助金 (課題番号 13440151, 研究代表者: 白石和行) の成果の一部である。

文 献

- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995): 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostand. Newsl.*, **19**, 135-213.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1999): 1998 compilation of analytical data for five GSJ reference samples: the "Instrumental analysis series". *Geostand. Newsl.*, **23**, 223-250.
- 加藤誠軌 (1998): X 線分光分析. 東京, 内田老鶴圃, 349 p.
- 白木敬一・大和田正明・永尾隆志・山田康治郎・河野久征 (1996): 全自動蛍光 X 線分析装置理学/RIX3000. 山口大学機器分析センター報告, **4**, 7-19.
- 角縁 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一 (1997): 低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量. 山口大学機器分析センター報告, **5**, 16-25.
- 本吉洋一・白石和行 (1995): 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析: (1) 主要元素, 南極資料, **39**, 40-48.
- 本吉洋一・石塚英男・白石和行 (1996): 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析: (2) 微量元素, 南極資料, **40**, 53-63.
- 山田康治郎・河野久征・村田 守 (1995): 低希釈率ガラスビード法による岩石の主成分と微量成分分析. X 線分析の進歩, **26**, 33-44.
- 山田康治郎・河野久征・白木敬一・永尾隆志・角縁 進・大場 司・川手新一・村田 守 (1998): Rh/W デュアル X 線管を用いた低希釈率ガラスビード法による岩石中の主成分, 微量成分および希土類の分析. X 線分析の進歩, **29**, 47-70.

(2001 年 11 月 29 日受付; 2002 年 1 月 21 日改訂稿受理)